

2530 : HMO の例—鎖状不飽和炭化水素

キーポイント：被占軌道；最高被占軌道；空軌道；最低空軌道；分子軌道のエネルギーと節との関係

以下に示す分子軌道は，HMO の方法に従って“(1) π 電子系の分子軌道 (ψ) は $2p$ 原子軌道の LCAO で表す，(2) 原子軌道のエネルギーを α ， π 結合エネルギーを β と近似し，(3) 直接これらの値を求めないで，分子軌道のエネルギーと結合のエネルギーを α ， β を単位として求める” の手順で求めたものです。なお， α ， β は負の値です。

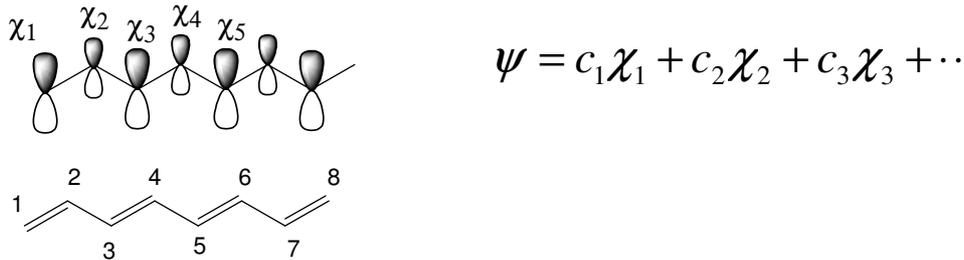
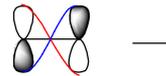


図 1. ヒュッケル分子軌道法による π 分子軌道の計算.

エチレン ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)

$$E_2 = \alpha - \beta \quad \psi_2 = 0.707 \chi_1 - 0.707 \chi_2$$



$$E_1 = \alpha + \beta \quad \psi_1 = 0.707 \chi_1 + 0.707 \chi_2$$

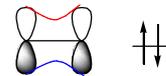


図 2. エチレンの π 電子のヒュッケル分子軌道.

ブタジエン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)

$$E_4 = \alpha - 1.618\beta \quad \psi_4 = 0.371 \chi_1 - 0.601 \chi_2 + 0.601 \chi_3 - 0.371 \chi_4$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta \quad \psi_3 = 0.601 \chi_1 - 0.371 \chi_2 - 0.371 \chi_3 + 0.601 \chi_4$$

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta \quad \psi_2 = 0.601 \chi_1 + 0.371 \chi_2 - 0.371 \chi_3 - 0.601 \chi_4$$

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta \quad \psi_1 = 0.371 \chi_1 + 0.601 \chi_2 + 0.601 \chi_3 + 0.371 \chi_4$$

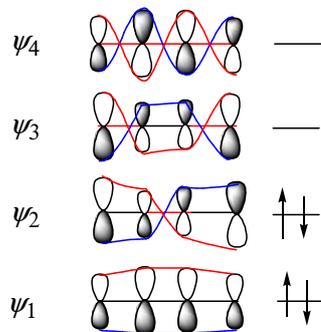


図 3. ブタジエンの π 電子のヒュッケル分子軌道

ヘキサトリエン (CH₂=CH-CH=CH-CH=CH₂)

$$\begin{aligned}
 E_6 &= \alpha - 1.802\beta & \psi_6 &= 0.232\chi_1 - 0.418\chi_2 + 0.521\chi_3 - 0.521\chi_4 + 0.418\chi_5 - 0.232\chi_6 \\
 E_5 &= \alpha - 1.247\beta & \psi_5 &= 0.418\chi_1 - 0.521\chi_2 + 0.232\chi_3 + 0.232\chi_4 - 0.521\chi_5 + 0.418\chi_6 \\
 E_4 &= \alpha - 0.445\beta & \psi_4 &= 0.521\chi_1 - 0.232\chi_2 - 0.418\chi_3 + 0.418\chi_4 + 0.232\chi_5 - 0.521\chi_6 \\
 E_3 &= \alpha + 0.445\beta & \psi_3 &= 0.521\chi_1 + 0.232\chi_2 - 0.418\chi_3 - 0.418\chi_4 + 0.232\chi_5 + 0.521\chi_6 \\
 E_2 &= \alpha + 1.247\beta & \psi_2 &= 0.418\chi_1 + 0.521\chi_2 + 0.232\chi_3 - 0.232\chi_4 - 0.521\chi_5 - 0.418\chi_6 \\
 E_1 &= \alpha + 1.802\beta & \psi_1 &= 0.232\chi_1 + 0.418\chi_2 + 0.521\chi_3 + 0.521\chi_4 + 0.418\chi_5 + 0.232\chi_6
 \end{aligned}$$

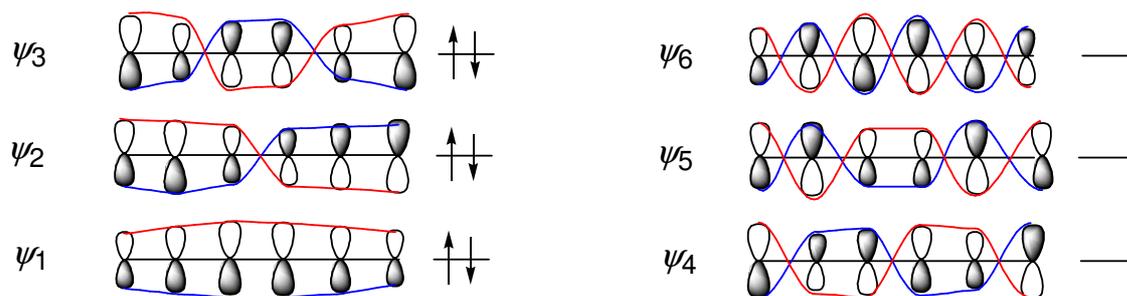


図 4. ヘキサトリエンの π 電子のヒュッケル分子軌道

[最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO)]

π 電子を、分子軌道のエネルギー準位の低い順に Hund 則にしたがって割り振ります。その結果、電子の入った軌道と入らない軌道ができます。電子の占めた軌道を**被占軌道 (occupied orbital)**、電子入っていない軌道を**空軌道 (unoccupied orbital)** とよびます。

被占軌道のうちもっともエネルギー準位の高い軌道を**最高被占軌道 (HOMO)**、空軌道のうちもっともエネルギー準位の低い軌道を**最低空軌道 (LUMO)** とよび、化学反応などにおいて重要な役割を果たします。つまり、化学反応は、かならず電子の授受をとまいます。分子から他の分子へ電子を与えるとき、電子は主として HOMO から流出し、電子を受け入れるときは LUMO に入ることにより HOMO と LUMO が重要になるのです。

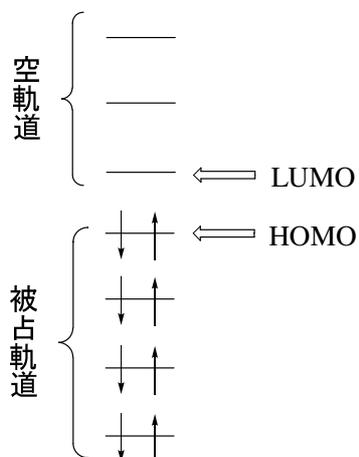


図 5. 最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO)。

[分子軌道のエネルギーと軌道の“節”]

エチレン，ブタジエン，ヘキサトリエンは分子の中心に対称な分子です．分子軌道をみますと，エネルギーのもっとも低い軌道 (ψ_1) には位相の逆転はありません．エネルギー準位が一つ上がるにしたがって，一つずつ位相の逆転による“節”が増えます．

節の部分には電子が存在しませんので，節が多くなるにしたがって，電子が局在する割合が多くなります．不確定性原理によると，電子が局在化するとエネルギーが上昇します．HMO のエネルギーはこの原理を反映しています．